

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭59-166965

⑯ Int. Cl.³
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
7265-2H

⑯ 公開 昭和59年(1984)9月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ 静電荷像現像用トナー

⑰ 特 願 昭58-41193

⑰ 出 願 昭58(1983)3月11日

⑰ 発明者 森部勇

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社茨城研究所内

⑰ 発明者 熊谷雄五

日立市東町四丁目13番1号日立

化成工業株式会社茨城研究所内

⑰ 発明者 岩朝啓祐

日立市東町四丁目13番1号日立

化成工業株式会社茨城研究所内

⑰ 出願人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

⑰ 代理人 弁理士 若林邦彦

明細書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

1. ガラス転移点が50～80°Cで、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、アクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸グリシル、アクリル酸グリシル、メタクリロニトリルおよびアクリロニトリルからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物(a)を構成成分として20～50重量%含有してなる重合体(I)
並びに

着色剤(II)

を含有してなる静電荷像現像用トナー。

2. 重合体(I)が、構成成分として、

上記(a)成分20～50重量%，

(b) スチレン系单量体及び/又はメタクリル酸メチル30～70重量%

並びに

(c) 炭素数2～12のアルキル基を有するメ

タクリル酸アルキル、炭素数1～¹²のアルキル基を有するアクリル酸アルキル、ビニルエステル及びビニルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物10～30重量%を全体が100重量%になるよう割合で含有してなる重合体である特許請求の範囲第1項記載の静電荷像現像用トナー。

3. (b)成分がスチレン及び/又はメタクリル酸メチルであり、(c)成分がメタクリル酸ブチル及び/又はアクリル酸ブチルである特許請求の範囲第2項記載の静電荷像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真、静電記録等に使われる静電荷像現像用トナーに関するものである。さらに詳しくは、該分野において可塑剤等を含有する塩化ビニル重合体で製造された物体(例えば、可塑化された塩化ビニル重合体製の書類ケース、該重合体で被覆された電気コード等)に対し、耐付着性、耐移行性、耐汚染性等の優れた静電荷像現像用トナーに関するものである。

従来、電子写真、静電記録等に使われる静電荷像現像用トナーは、着色剤、帶電制御剤及びビスフェノールA型エポキシ樹脂、ポリスチレン、ステレン-メタクリル酸ブチル共重合体、ステレン-アクリル酸ブチル共重合体等のバインダー樹脂から構成されており、このようなトナー自体が、またはこのようなトナーを用いて電子写真、静電記録等により得られた複写画像がジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等で可塑化された塩化ビニル重合体で製造された物体に付着、移行し、その結果として該物体を汚染する、複写画像が汚損される等の重大な欠点を有していた。

本発明は、このような問題点を解決したものである。

すなわち、本発明は、
ガラス転移点が50～80℃で、
メタクリル酸ヒドロキシアルキル、アクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリロニトリルおよびアクリロニトリルから

ヒドロキシアルキルとしては、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル等があり、また、アクリル酸ヒドロキシアルキルとしては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブロピル、アクリル酸ブチル等がある。

重合体(I)の上記(a)成分以外の構成成分は、重合体(I)のガラス転移点が50～80℃になるように適宜選択して使用される。

該構成成分としては、メタクリル酸メチル、ステレン、 α -メチルステレン、 p -メチルステレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 p -クロロスチレン等のスチレン系単量体、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 α -ブロピル、メタクリル酸イソブロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸 α -ベンチル、メタクリル酸イソベンチル、メタクリル酸ネオベンチル、メタクリル酸2-メ

なる群から選ばれた少なくとも一種の化合物(a)を構成成分として20～50重量%含有してなる重合体(I)

並びに

着色剤(II)

を含有してなる静電荷像現像用トナーに関する。

本発明の重合体(I)は、ガラス転移温度が50～80℃の範囲になければならない。50℃未満では、特に高温下において、トナーの可塑剤を含む塩化ビニル重合体への付着性を低下させることができず、80℃を超えると該付着性を低下させることはできるが、熱定着性が劣る。

また、本発明の重合体(I)は、その構成成分として上記(a)成分を20～50重量%有するものである。(a)成分が20重量%未満では、可塑剤を含む塩化ビニル重合体へのトナーの付着性を低下させることができず、50重量%を超えるとトナーの付着性は低下させることができるが耐湿安定性が劣る。

上記(a)成分として使用できるメタクリル酸ヒド

テルブチル、メタクリル酸 α -ヘキシル又はこれの異性体、メタクリル酸 α -オクチル又はこれの異性体、メタクリル酸 α -ノニル又はこれの異性体、メタクリル酸 α -オクチル又はこれの異性体、メタクリル酸 α -ドデシル又はこれの異性体等の炭素数2～12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル、同様のアクリル酸アルキル、アクリル酸メチル等の炭素数1～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルアルコールのエステル(ビニルエステル)、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル n -ブチルエーテル等のビニルエーテル等がある。

重合体(I)は、ガラス転移点を50～80℃にするために、上記(a)成分20～50重量%、(b)成分としてメタクリル酸メチル及び/又はスチレン系単量体30～70重量%並びに(c)成分として、炭素数2～12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル、炭素数1～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキル、ビニルエステル及びビニルエーテルからなる群から選ばれた少なくとも1

種の化合物 10～30重量%を全体が 100重量%になるように構成されるのが好ましい。(a)成分以外の成分として、上記(b)成分および(c)成分を併用するのが、ガラス転移点を 50～80℃に調整するのが容易であり、また、(b)成分および(c)成分について、上記の量範囲以外では、ガラス転移点を 50～80℃に調整するのが困難になる場合がある。(b)成分としては、メタクリル酸メチル及び／又はステレンを使用し、(c)成分としてメタクリル酸ブチル及び／又はアクリル酸ブチルを使用するのが、ガラス転移点を 50～80℃に調整するのに最も好ましい。

重合体(I)を製造するには、上記(a)成分およびその他の成分の原料を溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合などの任意の方法で、ベンゾイルバーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤を用いて共重合させる。

なお、共重合体(I)は、(a)成分、(b)成分および(c)成分の三元共重合体でもよいし、(a)成分、(b)成分および(c)成分のホモポリマー、二元共重合体およ

び三元共重合体のうち、任意のもののブレンド物あつてもよい。ただし、(a)成分、(b)成分および(c)成分の割合は、上記のとおりである。

なお、ガラス転移温度は、サーモ・メカニカル・アナリシス・ペネトレーション (Thermo-mechanical analysis penetration) 法で荷重 70g、昇温速度 10℃/分の条件で測定したものである。この測定に使用できる装置としてはバーキンエルマー社より TMS-1 として市販されている。

本発明の着色剤(II)は、従来公知のどのようなものをも用い得るが、例えばカーボンブラック、ローダミン 6G レーキ、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ウオツチングレッドパリウム、ウオツチングレッドストロンチウム、四三酸化鉄、三二酸化鉄等を挙げることができる。着色剤(II)は重合体(I)に対して、0.1～60重量%の範囲内で適宜選択して使用される。

本発明の静電荷像現像用トナーには、必要ならば帯電制御のための染料及び／又は顔料を、ある

いは着色剤の補色のための染料及び／又は顔料を適宜に選択して加えることができる。染料及び顔料の例としては酒精可溶性ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、トリフェニルメタン系染料、モノアゾ染料のクローム錯体、モノアゾ染料のコバルト錯体、サリチル酸のクローム錯体等を挙げることができる。これらは重合体(I)に対して 10重量%以下で使用させるのが好ましく、添加することによる効果を期待するには 0.5 重量%以上使用するのが好ましい。

本発明に係る静電荷像現像用トナーには、必要ならば電子写真、静電記録等の分野で従来公知のどのような添加剤を適宜加えることができる。添加剤の例としては、二酸化ケイ素、ステアリン酸亜鉛、ポリテトラフルオロエチレン、シリコンオイル等を挙げることができる。

本発明に係る静電荷像現像用トナーは、従来公知のどのような現像方式をも適用することができる。例えば、アルカン等に分散させ混式現像することもでき、また適当な酸化鉄粉、ガラスピーズ

等と組み合わせ磁気ブラシ現像又はカスケード現像することもできる。また、本発明の静電荷像現像用トナーに磁性材料を配合し、磁性トナーとして磁気ブラシ方式等により現像することもできる。さらに、本発明に係る静電荷像現像用トナーは、必要ならば正規現像以外に反転現像にも供することができる。

本発明に係る静電荷像現像用トナーは、樹脂と着色剤を適当な温度で溶融混合し、冷却後に所望の粒度に粉碎、分級して製造することができる。また、適当な溶媒中に樹脂と着色剤を分散させた後、スプレー乾燥などの方法で製造することもできる。即ち、本発明に係る静電荷像現像用トナーは、従来公知のどのような技術をも用いて製造することができる。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

ステレン 55 重量部、メタクリル酸ローブチル 15 重量部メタクリル酸 β-ヒドロキシエチル 30 重量部およびベンゾイルバーオキサイド 1 重量部

をトルエンに溶解し、溶液重合により共重合させて、ガラス転移温度70℃の共重合体を得た。

この共重合体85重量部、カーボンブラック10重量部及び脂肪酸変性ニクロシン染料（オイルブラックBY、オリエンタル化学工業商品名）5重量部を混合したのち、溶融混練した。冷却後、ハシマーミルで粗粉碎し、更にエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎し、分級して、粒径5～3.0μmのトナーを得た。

上記トナー5重量部と酸化鉄粉キャリア（主に粒径200～300メッシュ、EFV200/300、日本鉄粉（株）商品名）95重量部とを組み合わせて現像剤とし、シャープ乾式電子複写機SF-750（シャープ（株）商品名）を用いて紙に作像を行なつた。その結果、カブリのない画像濃度の高い良好な画像が得られた。

上記画像が形成された紙を可塑化された塩化ビニル樹脂シート（可塑剤ジオクチルフタレートを25重量%含む）にはさみ、50℃、50時間放置してシートに対する画像の付着性を調べた。そ

た。

上記画像を形成された紙を可塑化された塩化ビニル樹脂シート（可塑剤ジオクチルフタレートを25重量%含む）にはさみ、50℃、50時間放置してシートに対する画像の付着性を調べた。その結果、画像はシートに全く付着しないことがわかつた。

上記トナーを可塑化された塩化ビニル樹脂被覆電気コードと接触させ、50℃、50時間放置してコードに対するトナーの付着性を調べた。その結果、トナーはコードに全く付着しないことがわかつた。

実施例3

ステレン55重量部及びメタクリル酸ローブチル15重量部およびメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル30重量部を使用し、実施例1と同様にしてガラス転移温度60℃の共重合体を得た。この共重合体を用いた以外は実施例1と全く同様にしてトナー及び現像剤を調製し、作像を行ないカブリのない画像濃度の高い良好な画像を得た。

の結果、画像はシートに全く付着しないことがわかつた。

上記トナーを可塑化された塩化ビニル樹脂被覆電気コードと接触させ、50℃、50時間放置してコードに対するトナーの付着性を調べた。その結果、トナーはコードに全く付着しないことがわかつた。

実施例2

ステレン40重量部、メタクリル酸メチル10重量部、アクリル酸ローブチル5重量部、メタクリル酸ローブチル20重量部およびアクリル酸2-ヒドロキシエチル25重量部を使用し、実施例1と同様にして、ガラス転移温度55℃の共重合体を得た。この共重合体95重量部及びカーボンブラック5重量部を使用し、実施例1と同様にして粒径5～30μmトナーを調製した。

上記トナーを使用し、実施例1と同様にして現像剤を得、セレクタス900複写機（コピア（株）商品名）を用いて紙に作像を行なつた。その結果、カブリのない画像濃度の高い良好な画像が得られ

また、実施例1と同様にして上記画像の塩化ビニル樹脂シートに対する付着性およびコードに対する付着性を調べた。その結果、シートおよびコードにトナーは全く付着しなかつた。

実施例4～9および比較例1～6

表1に示す配合で実施例1と同様にして共重合体を得た。各共重合体のガラス転移温度を表1に示す。

得られた共重合体を使用し、実施例4、6および8並びに比較例1、2および6について、実施例1に準じて、実施例5、7および9並びに比較例3、4および5については実施例2に準じて現像剤を製造し、トナーの塩化ビニルシートへの付着性および塩化ビニルコードへの付着性を調べた。これらの結果を表1に示す。評価は次のようにした。

- (1) シートへの付着性：○…全く付着せず。
×…画像に対応してトナー付着。
- (2) コードへの付着性：○…全く付着せず。
×…トナーが付着してコードが黒ずみ、粘着性を示す。

以上より明らかのように、本発明に係る静電荷像現像用トナーは、可塑剤を含む塩化ビニル樹脂への耐付着性が優れる。

代理人 弁理士 若林邦彦

表1 配合と特性

		実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	比較 例5	比較 例6
スチレン	4.5	4.0	5.5	4.0	4.5	4.0	7.0	8.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.5
メタクリル酸メチル	—	1.0	—	1.0	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	—	—
メタクリル酸プロピル	—	1.0	1.5	2.0	3.0	—	3.0	—	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0
アクリル酸プロピル	2.5	1.5	—	5	—	2.5	—	2.0	5	5	5	—	—
メタクリル酸	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アクリル酸	—	2.5	—	—	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—
(重 量 分 率)	(メタクリル酸グリジル	—	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アクリル酸グリジル	—	—	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アクリロニトリル	—	—	—	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	1.5
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—
アクリル酸2-ヒドロキシエチル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体のガラス転移点(℃)	6.0	7.0	6.0	5.5	7.0	6.5	7.0	6.5	6.0	6.7	6.0	7.0	7.0
シートへの付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
コードへの付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×